

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 67 (1976)

Heft: 4

Artikel: Die Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten nach der Methode der flammenlosen Atomabsorption

Autor: Hänni, H. / Hulstkamp, J. / Rothenbühler, A.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982968>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten nach der Methode der flammenlosen Atomabsorption

H. Hänni, J. Hulstkamp und A. Rothenbühler

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern

Direktor: Prof. Dr. B. Blanc

Einführung

Der nachteilige Einfluß von Schwermetallspuren auf die Haltbarkeitseigenschaften von Milch und Milchprodukten ist seit langem bekannt. Es sei nochmals kurz daran erinnert, daß Spuren von Kupfer und — in geringerem Ausmaß auch von Eisen — als Katalysatoren für die Oxidation des Milchfettes durch den Luftsauerstoff wirken. Bei diesen Oxidationsvorgängen entstehen vor allem aus den ungesättigten Fettsäuren der Phosphatide über die Zwischenstufe der Fettperoxide ungesättigte Aldehyde und Ketone, die dem Milchfett einen talgigen, fischigen oder metallischen Geschmack verleihen. Das sicherste Mittel, der durch Kupfer induzierten Verderbnis der Milchprodukte vorzubeugen, besteht darin, dieses Metall bei mit Milch in Berührung kommenden Leitungen, Behältern und Apparateilen gänzlich auszuschalten. In den großen Milchsammelstellen und Butterzentralen unseres Landes ist das bereits vollständig geschehen. In den Betrieben, die Käsesorten wie Emmentaler, Greyerzer, Tilsiter usw. fabrizieren, ist jedoch in dieser Hinsicht ein gewisser Rückschlag eingetreten. Nach vielen Versuchen, die kupfernen Käsekessel durch Käsefertiger aus rostfreiem Stahl zu ersetzen, hat es sich erwiesen, daß eine gewisse Menge von Kupfer für die richtige Reifung der Käse unerläßlich ist. Dementsprechend finden sich in unseren Käsereien immer noch Käsekessel und -fertiger aus Kupfer. Der Trend zu arbeitssparenden Fabrikationsmethoden sowie der Platzmangel in manchen Käsereien haben zur Folge, daß gelegentlich oder periodisch Milch, die schon im kupfernen Käsekessel gelagert wurde, einer anderen Verwertung als der Käsefabrikation zugeführt werden muß. Damit ist das Kupferproblem, das man glaubte gelöst zu haben, erneut aktuell geworden.

Das schweizerische Milchlieferungsregulativ sowie das Rahmlieferungsreglement des Zentralverbandes schweizerischer Milchproduzenten versuchen die Behandlung der Milch so zu steuern, daß die Kupferkontamination bei der Herstellung von Butter und Schlagrahm ausgeschaltet oder möglichst gering gehalten

wird. Diese Vorschriften sind nur sinnvoll, wenn ihre Einhaltung wirksam kontrolliert werden kann. Die analytische Erfassung des Kupfergehaltes von Milch und Milchprodukten bot aber bis anhin nicht unerhebliche Schwierigkeiten.

Neuerdings ist auch beim Käse ein Kupferproblem aufgetreten. Die kupfernen Käsekessel sind vielerorts durch große Käsefertiger ersetzt worden, in denen der Bruch für mehrere Käse bereitet wird. In diesen Fertigern ist das Verhältnis der kupfernen Wandfläche zum Volumen der Milch viel kleiner als in den runden Käsekesseln. Der normale Kupfergehalt des Käses, der früher bei etwa 1500 μg pro 100 g Käse lag, ist durch die modernen Fabrikationsmethoden stark zurückgegangen und erreicht häufig Grenzwerte, bei denen eine normale Reifung in Frage gestellt ist. So ergeht auch von dieser Seite her der Ruf nach einer zuverlässigen Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfergehaltes.

Möglichkeiten zur Kontrolle von Milch und Milchprodukten auf den Kupfergehalt

Genau quantitative Bestimmungen des Gehaltes an Kupfer verlangen Verfahren mit nasser oder trockener Veraschung der organischen Substanz und anschließender photometrischer oder polarographischer Bestimmung des Kupfers. Es gibt eine große Auswahl an solchen Verfahren. Es kann nur auf einige besonders gebräuchliche hingewiesen werden (1, 2, 3). Allen ist gemeinsam, daß sie arbeitsaufwendig sind und viel Zeit beanspruchen.

Etwas einfacher, aber für Betriebslaboratorien immer noch viel zu zeitraubend sind Methoden, nach denen die Proteine und das Fett der Milch durch Fällung ausgeschieden, abgetrennt und das Kupfer im Serum bestimmt wird (4). Solche Methoden sind natürlich nicht allgemein auf alle Milchprodukte anwendbar.

Eine annäherungsweise Bestimmung des Kupfergehaltes in Milch und Rahm läßt sich mit der in Betriebslaboratorien viel angewendeten Methode nach *Ritter* (5) erzielen. Sie beruht darauf, daß aus den Reagenzien Dimethyl-p-phenylen-diamin, α -Naphthol und Wasserstoffperoxid ein blauer Indophenolfarbstoff gebildet wird, wobei Spuren von Kupfer diese Reaktion stark beschleunigen. Außer Kupfer sind für die Reaktionsgeschwindigkeit noch andere Faktoren, wie der Fettgehalt und die Vorbehandlung (Erhitzung) des Rahmes, bestimmend. Deshalb lassen sich keine genauen Zahlen über den Kupfergehalt gewinnen. Die Methode kann höchstens einen Hinweis dafür geben, daß der Rahm für die Butterherstellung nicht geeignet ist.

Andere Farbreaktionen, wie sie beispielsweise von *Feigl* (6) in großer Zahl angegeben worden sind, erweisen sich entweder als zu wenig empfindlich oder versagen bei Anwesenheit von Fett und Protein.

In neuerer Zeit ist das Verfahren der Atomabsorption auf die Bestimmung von Spurenmetallen in Milch angewendet worden (7). Diese Methode eignet sich grundsätzlich gut zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Kupfer und Eisen, sofern eine Graphitrohrküvette verwendet und der Einfluß der Matrix genügend kompensiert werden kann.

Es bleibt demnach das Bedürfnis nach einer raschen quantitativen Methode zum Nachweis von Kupfer in Milchprodukten bestehen. Wie im folgenden gezeigt wird, läßt sich das Verfahren der flammenlosen Atomabsorption für Milchprodukte zu einer raschen und zuverlässigen Methode ausbauen. Sie ist dann auch mit kleinen Änderungen für die Bestimmung von Eisen anwendbar.

Die Anwendung des Verfahrens der flammenlosen Atomabsorption

In einer ersten Mitteilung (8) ist die grundsätzliche Verwendbarkeit des Verfahrens für die Kupferbestimmung in verschiedenen Milchprodukten festgestellt worden. Es blieb noch abzuklären, ob flüssige Produkte, wie Milch und Rahm, nicht ohne Vorbehandlung mit Salpetersäure, nämlich durch direktes Einspritzen in das Graphitrohr, untersucht werden können. Bei den Versuchen zeigte sich weiter, daß das Kupfer im allgemeinen ziemlich problemlos quantitativ bestimmt werden konnte, beim Eisen dagegen gewisse Schwierigkeiten auftraten. So wurden bei der Eisenbestimmung in Milch um so höhere Werte gefunden, je stärker die Proben verdünnt worden waren. Dieser Effekt konnte auf die in der Milch vorhandenen mineralischen Bestandteile wie Kalium, Calcium, Schwefel und Phosphor zurückgeführt werden, wobei allerdings nicht zu ermitteln war, welcher dieser Stoffe besonders stark auf das Eisen einwirkte. Diese Wirkung äußert sich nicht immer gleich stark; bei Rahm, Butter und Käse sind in den Meßlösungen bei der gewählten Verdünnung verhältnismäßig weniger dieser störenden Substanzen vorhanden, so daß sie nicht besonders berücksichtigt werden müssen. Bei Milch ist es am besten, die später beschriebene Additionsmethode anzuwenden. Dadurch wirkt die Matrix in gleicher Weise auf die Atomisierung des Eisens in der Probe wie im zugesetzten Standard, so daß zuverlässige Werte erhalten werden. Die Versuche mit direkter Einspritzung von Milch und Rahm in das Graphitrohr haben gezeigt, daß die organischen Bestandteile der Matrix nicht stören. Es kann mit verhältnismäßig hoher Temperatur verascht werden, so daß bei der Atomisierung kein Rauch mehr entwickelt wird. Die Deuterium-Kompensation erweist sich als unnötig. Zur Vermeidung einer starken Kohlebildung wurde anfänglich den Proben etwas Calciumnitrat zugesetzt. Auch das hat sich als unnötig, ja schädlich erwiesen; bei entsprechenden Proben ohne Zusatz wurden höhere Werte für Kupfer und Eisen gefunden. Damit Korrosionen der Graphitrohrküvette vermieden werden, sollen die Proben keine freie Salpetersäure, sondern einen Ueberschuß an Ammoniak enthalten. Sie werden zweckmäßigerweise mit Dioxan versetzt, so daß kurze Trocknungszeiten zu erzielen sind.

In den nachfolgend aufgeführten Arbeitsvorschriften sind die Erfahrungen des ersten Teils der Untersuchungen (8) sowie die späteren Erkenntnisse berücksichtigt.

Arbeitsvorschrift für die verschiedenen Milchprodukte

Prinzip

Milch und Rahm werden mit einer geeigneten Dispergierlösung verdünnt und direkt in das Graphitrohr eingespritzt. Andererseits wird dieselbe Dispergierlösung mit bekannten Gehalten an Cu und Fe unter gleichen Bedingungen gemessen. Durch Vergleich der Extinktionswerte oder der Ausschläge am Schreiber läßt sich der Gehalt an den Spurenmetallen berechnen. Käse und Butter müssen zuvor mit Salpetersäure behandelt werden, so daß sich das Fett abscheidet und ohne Verlust an Spurenmetallen abgetrennt werden kann. Die verbleibenden Lösungen werden gleich behandelt wie bei Milch und Rahm.

Reagenzien

Salpetersäure, «Suprapur», Merck, Art. Nr. 441

Ammoniak, «Suprapur», Merck, Art. Nr. 5428

Dioxan, destilliert

Lösung A: 100 ml Wasser, dest.

200 ml Ammoniak

100 ml Dioxan

Kupfer-Eichstandard: CuSO_4 -Lösung, enthaltend 1 mg Cu/1 ml

Eisen-Eichstandard: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, enthaltend 100 μg Fe/1 ml
in 10% HNO_3

Kupferbestimmungen

Milch

2 g Milch in 20-ml-Meßkölbchen einwiegen. Mit ca. 5 ml Wasser verdünnen, 12 ml Lösung A zusetzen, mit Wasser zur Marke auffüllen und gut vermischen.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Cu in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 12 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Rahm

2 g Rahm in 20-ml-Meßkölbchen einwiegen. Mit ca. 5 ml Wasser verdünnen, 12 ml Lösung A zusetzen, mit Wasser zur Marke auffüllen und gut vermischen.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Cu in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 12 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Butter

20 g Butter in 50-ml-Meßkolben einwiegen, 10 ml HNO_3 zusetzen und während 2 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmen unter gelegentlichem Umschwenken. Abkühlen und mit Petroläther bis zum Halsansatz auffüllen. Durch Umschwenken Fett im Petroläther auflösen. Fett-Petrolätherschicht absaugen und Kolben mit Wasser zur Marke auffüllen.

10 ml dieser Lösung im 20-ml-Meßkölbchen mit 10 ml Lösung A versetzen und mit Wasser auffüllen.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Cu in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 2 ml Salpetersäure und 10 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Käse

5 g Käse in 100-ml-Meßkolben einwiegen, 20 ml Salpetersäure zusetzen und während 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzen. Durch Zusatz von Wasser das obenauf schwimmende Fett in den Hals des Kolbens treiben, absaugen und die Lösung mit Wasser zur Marke auffüllen.

2 ml dieser Lösung in 20-ml-Meßkölbchen pipettieren, 3 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Cu in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 0,4 ml Salpetersäure, 3 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Eisenbestimmungen

Milch

2 g Milch in 20-ml-Meßkölbchen einwiegen. Mit ca. 5 ml Wasser verdünnen, 12 ml Lösung A zusetzen, mit Wasser zur Marke auffüllen und gut vermischen.

Standards: Je 2 g Milch in 20-ml-Meßkölbchen einwiegen, 2 μg und 4 μg Fe zusetzen, 12 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Bei der Messung Reihenfolge: Probe; Standard 2 μg ; Standard 2 μg ; Probe; Probe; Standard 4 μg ; Standard 4 μg ; Probe einhalten.

Rahm

2 g Rahm in 20-ml-Meßkölbchen einwiegen. Mit ca. 5 ml Wasser verdünnen, 12 ml Lösung A zusetzen, mit Wasser zur Marke auffüllen und gut vermischen.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Fe in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 12 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Butter

Wie Kupferbestimmung.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Fe in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 2 ml Salpetersäure und 10 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Käse

Wie Kupferbestimmung.

Standards: Je 1 μg und 2 μg Fe in zwei 20-ml-Meßkölbchen geben, 0,4 ml Salpetersäure und 3 ml Lösung A zusetzen und mit Wasser zur Marke auffüllen.

Die vorliegende Arbeitsvorschrift ist, mit Ausnahme der Eisenbestimmung in Milch, für das Arbeiten mit externen Standardlösungen gedacht: Die von den Proben verursachten Ausschläge der Registriervorrichtung werden mit solchen verglichen, die von bekannten Kupfer- und Eisenmengen in den Standardlösungen erzeugt werden.

Es kann auch das unter dem Namen «Additionsmethode» bekannte Verfahren mit internen Standards angewendet werden: Man setzt bekannte Mengen von Kupfer und Eisen unmittelbar der Probe zu und mißt diese einerseits ohne, andererseits mit dem Zusatz. In diesem Falle kann wie bei der Eisenbestimmung in Milch verfahren werden.

Bei großen Serien läßt sich Zeit sparen, wenn zu Beginn die beiden oder noch weitere Standards je zweimal und dann alle Proben je viermal eingespritzt werden. Bei der Ausrechnung werden alle Proben mit diesen Standards verglichen.

Erfahrungen mit der Methode

Meßdaten

Es wurde ausschließlich mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 403 mit Graphitrohrküvette HGA-72 gearbeitet.

Einstellungen:

Lampenstrom 15 mA für Cu, 30 mA für Fe

Keine Deuterium-Kompensation

Programm 7

Spannung am Graphitrohr: 9,0 V

Trocknen: 30—60 sec

Veraschen: 30 sec

Atomisieren: 14—18 sec

Als Trägergas diente Stickstoff

Ergebnisse

Im folgenden werden einige charakteristische Ergebnisse angeführt. Je zwei gleiche Proben von Milch, Rahm und Käse sind nach entsprechender Vorbehandlung je viermal in das Graphitrohr eingespritzt worden. Als Vergleich dienten zwei verschiedene Standardlösungen, die ebenfalls je viermal zur Messung gelangten.

Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Mittelwert aller acht Einzelergebnisse. Zum Vergleich sind die Ergebnisse einer photometrischen Bestimmungsmethode angegeben. Es kam die Methode des Schweiz. Lebensmittelbuches (LMB) (9), die allerdings etwas modifiziert worden war (Aufschluß mit $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, Cu-Bestimmung mit Bathocuproin), zur Anwendung. Diese Ergebnisse beziehen sich auf jeweils vier Bestimmungen. Die Zahlen der Tabelle 1 können einen Anhaltspunkt für die Reproduzierbarkeit des Verfahrens geben.

Tabelle 1
Reproduzierbarkeit von Kupfer- und Eisenbestimmungen in Milch und Milchprodukten

Substrat, Methoden	N ¹	Mittelwert, \bar{x}^1 (μg)		Variations-Koeffizient ¹ (%)	
		Cu	Fe	Cu	Fe
Milch, Standard extern	8	4,0	35,1	7,7	8,5
Milch, Standard intern	8	3,4	36,3	10,9	8,3
Milch, LMB	4	4,4	31,1	10,3	13,2
Rahm, Standard extern	8	10,0	113	13,6	12,4
Rahm, Standard intern	8	11,0	135	19,9	10,9
Rahm, LMB	4	10,2	99,1	6,4	2,5
Käse, Standard extern	8	1221	500	9,4	10,8
Käse, Standard intern	8	1260	505	8,4	17,9
Käse, LMB	4	1085	341	1,6	8,6

$${}^1 \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_i \qquad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{N - 1}} \qquad N = \text{Anzahl Messungen}$$

$$\text{Variations-Koeffizient} = s \cdot 100/\bar{x}$$

Die Wiederfindungsrate für Cu und Fe wurde in diesen Versuchen nicht bestimmt. Denn bei der Ausrechnung der Resultate der Bestimmungen mit internen Standards wird automatisch mit einer Wiederfindungsrate von 100% gerechnet.

Wenn diese Ergebnisse mit denjenigen der Bestimmungen mit externen Standards übereinstimmen, kann angenommen werden, daß die Zahlen weitgehend dem tatsächlichen Gehalt entsprechen. Bei kleinerer Wiederfindungsrate müssen die Ergebnisse mit externen Standards tiefer ausfallen. Das ist besonders deutlich ersichtlich bei den Werten für Rahm. Hier wird also im allgemeinen etwas zu wenig Cu und Fe gefunden. Es ist jedoch zu beachten, daß die nach der LMB-Methode (9) bestimmten Eisenwerte in allen Fällen noch tiefer als die AAS-Werte liegen. Aber auch diese LMB-Werte sind nicht absolut sicher, denn frühere Versuche mit bekannten Zusätzen hatten hier eine Wiederfindungsrate von höchstens 90% ergeben!

Die Genauigkeit des Verfahrens läßt sich aus den mitgeteilten Werten nicht genau ermitteln. Die grundsätzliche Übereinstimmung der Zahlen mit internen und externen Standards sowie der Vergleich mit der LMB-Methode lassen den Schluß zu, daß die Ergebnisse einigermaßen dem wirklichen Gehalt entsprechen.

Bei Rahm ist, bedingt durch seine physikalische Beschaffenheit, der Analysenfehler größer als bei den anderen untersuchten Proben. Es sollten daher immer mehrere Analysen (mindestens vier Einspritzungen) von einer Probe gemacht werden.

Die Untersuchung von Butter bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Die meist sehr kleinen Cu- und Fe-Werte weisen eine ähnliche Streuung auf wie diejenigen von Milch.

Im übrigen kann auf die in der ersten Mitteilung (8) angegebenen Werte verwiesen werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß seither in apparativer Hinsicht recht große Fortschritte erzielt worden sind. Das benützte Gerät stellt, verglichen mit den Neuentwicklungen, fast schon einen Prototyp dar. Die Graphitrohrküvette ist seither umgeändert worden, was sich auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse günstig auswirkt.

In jüngster Zeit ist noch ein Gerät zur automatischen Einspritzung der Proben entwickelt worden, das nach Aussage des Herstellers eine weitere Verbesserung der Reproduzierbarkeit bis zum zehnfachen des bisher üblichen Wertes bringen kann.

Damit wird die Methode der flammenlosen Atomabsorption zu einem geeigneten Verfahren für die Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten.

Zusammenfassung

Es wird dargelegt, daß in der Milchwirtschaft ein Bedürfnis für eine genaue, rasch durchführbare Methode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten besteht. Frühere Untersuchungen hatten bereits die Brauchbarkeit des Verfahrens der Atomabsorption erwiesen unter den Voraussetzungen, daß die flammenlose Methode mit der Graphitrohrküvette angewendet und daß der Einfluß der Matrix genügend berücksichtigt wird.

Es wird eine ausführliche Arbeitsvorschrift für Milch, Rahm, Butter und Käse mitgeteilt, wobei besonders Bedacht darauf genommen ist, gewisse störende Substanzen in der Matrix auszuschalten.

Die Genauigkeit der Reproduzierbarkeit ist befriedigend. Sie lässt sich wahrscheinlich mit modernerer apparativer Ausrüstung noch verbessern.

Résumé

Le présent travail souligne le fait que, pour l'industrie laitière, une méthode rapide et précise de dosage du cuivre et du fer dans les produits laitiers est indispensable. Dans des travaux antérieurs, on avait déjà démontré que la méthode de l'absorption atomique est applicable, à condition d'employer la cuvette en graphite et de tenir compte de l'influence de la matrice.

On présente maintenant une méthode détaillée pour les dosages dans le lait, la crème, le beurre et le fromage, dans laquelle on insiste sur la nécessité d'éliminer l'interférence de certaines substances présentes dans la matrice.

La précision et la reproductibilité de la méthode sont satisfaisantes. Elles pourraient encore être meilleures avec un appareillage plus moderne.

Summary

This paper emphasizes the fact that in the milk industry a rapid and precise method for determining copper and iron in dairy products is necessary.

Previous work has shown that atomic absorption spectrometry is suitable for measuring the amount of these elements, provided that graphite furnace is used and the matrix influences are taken into account.

In the present work an elaborate procedure for measuring copper and iron content of milk, cream, butter and cheese is given. Particular attention is paid to the exclusion of interference by certain components of the matrix.

The precision and accuracy of the method are satisfactory. With more modern equipment, the results could be even more accurate.

Literatur

1. *Hänni, H.*: Eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **43**, 357—369 (1952).
2. *Timmen, H.* und *Blüthgen, J.*: Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milchfett aus einem Aufschluß. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **153**, 283—288 (1973).
3. *Mrowetz, G.* und *Klostermeyer, H.*: Bestimmung von Eisen und Kupfer in Milchfett aus einem Aufschluß. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **153**, 348—353 (1973).
4. *Krol, M. B.* and *den Herder, P. C.*: A routine method for the determination of copper in milk and dried milk. Ned. Melk Zuiveltijdschr. **9**, 56—62 (1955).
5. *Ritter, W.*: Der Nachweis von Kupfer in Milch und Rahm durch die Peroxidase-reaktion. Schweiz. Milchztg. **61**, Nr. 91—93 (1935).
6. *Feigl, F.*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1935.
7. *Roschnik, M. R.*: Le dosage de traces de cuivre dans les laits liquides et en poudre par spectrophotométrie d'absorption atomique. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **63**, 206—211 (1972).

8. *Hänni, H. und Hulstkamp, J.*: Einsatz des Atomabsorptions-Spektrometers zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milchprodukten. Vergleich der AAS-Kupferbestimmung mit der Dithiocarbamatmethode. Schweiz. milchwirtsch. Forsch., Folge 3, 5, 109—118 (1976).
9. Schweiz. Lebensmittelbuch (LMB), 5. Auflage, 2. Band, Kapitel 1 «Milch», Methode 41. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967.

Dr. H. Hänni
Dr. J. Hulstkamp
A. Rothenbühler
Eidg. Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft
CH - 3097 Liebefeld-Bern